



窒素分子からのアンモニア合成に有効な担持金属クラスター触媒の XAFS による構造解析

上口 賢

理化学研究所 環境資源科学研究センター

キーワード：アンモニア合成，モリブデン，担持クラスター，XAFS

1. 背景と研究目的

世界中で使われる肥料や窒素化成品の原料であるアンモニアは工業的にはハーバー・ボッシュ法により合成されているが、この方法は高温高压条件を要するため、新しい触媒の開発による反応条件の温和化が期待されている。これまで筆者らは硫黄やハロゲン配位子とする分子性多核金属クラスターが様々な反応の触媒となることを報告している^[1]。最近になりモリブデン (Mo) のクラスターを無機担体に担持し水素気流下加熱活性化処理するとアンモニア合成の触媒となることを見いだした。本研究では様々な担持 Mo 触媒について XAFS を測定し局所構造を調べた。

2. 実験内容

種々の担体に Mo クラスターを担持させ、常圧の水素気流下で加熱活性化処理後、10 気圧の窒素/水素混合ガスを 400 °C で流通・反応させた。反応後の試料をグローボックスの中でガラス製のセルに封入し、Mo K-edge を用い透過法で XAFS を測定した。比較のため Mo クラスターおよび Mo 酸化物を担体に担持させ常圧のメタン/水素混合ガスにより加熱活性化処理した試料についても、10 気圧の窒素/水素混合ガスを流通・反応後、同様の操作により XAFS を測定した。

3. 結果および考察

水素活性化処理した Mo クラスター担持体の反応後の EXAFS フーリエ変換スペクトルを Fig.1 (a,b) に示す。担体に ZSM5 型ゼオライトを用いた場合 (Fig.1(a))、体心立方格子 (bcc) 構造の Mo 結晶 (Fig.1(e)) と同様のスペクトルが得られており、bcc 構造をとる Mo 粒子が担体上に形成されていることがわかる。これに対し、Y 型ゼオライトを用いた場合 (Fig.1(b))、最近接の Mo-Mo 領域 (2.0–3.0 Å) のピーク強度がより小さいことから Mo-Mo 配位数の小さい微小な Mo 粒子の生成が示唆され、また、ピーク形状も異なっており bcc 構造とは異なる構造を持つ Mo 粒子の形成が示唆される。一方、メタン/水素混合ガス活性化処理した Mo クラスターおよび Mo 酸化物の Y 担持体では最近接の Mo-Mo 領域 (2.0–3.0 Å) のピーク強度がさらに小さくなり (Fig.1(c, d))、クラスターがほとんど形成されていないことが示唆される。現在これらの局所構造とアンモニア合成活性との関連を検討中である。

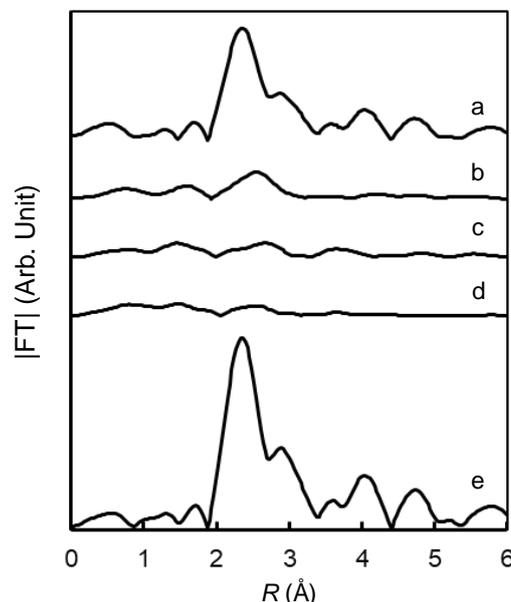


Fig.1 Fourier transformed EXAFS spectra of H₂-treated (a) Mo-cluster/ZSM5 and (b) Mo-cluster/Y as well as CH₄/H₂-treated (d) Mo-cluster/Y and (e) Mo-oxide/Y after reaction with N₂/H₂ at 400 °C and 10 atm. The spectrum of (e) Mo-foil is also shown.

4. 参考文献

1. S. Kamiguchi, et al., *Metals*, **4**, 84 (2014).